

**COATING COMPOSITION FOR ARTIFICIAL LEATHER AND ARTIFICIAL LEATHER COATED THEREWITH**

**Patent number:** JP11061040  
**Publication date:** 1999-03-05  
**Inventor:** SHIMOZU HIROYOSHI  
**Applicant:** TOSHIBA SILICONE  
**Classification:**  
**- international:** C09D183/04; C08L83/04; C09D7/12; D06N3/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19970214336 19970808  
**Priority number(s):** JP19970214336 19970808

**Abstract of JP11061040**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition which can give cured coating films being excellent in nonstickiness, water repellency, lubricity, wear and scratch resistance and reduced in yellowing by mixing a curable silicone composition with a dispersion prepared by dispersing a specified concentration of a polycarbonate resin obtained by a melt precipitation process and having a specified mean particle diameter in an organic solvent and an organic solvent in a specified ratio. **SOLUTION:** This composition comprises 100 pts.wt. curable silicone composition (e.g. a composition containing a base polymer being a hydroxyl-terminated dimethylpolysiloxane, a crosslinking agent being a mixture of an organohydrogenpolysiloxane with  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane and a catalyst being dibutyltin dilaurate), 2-50 pts.wt. (in terms of the polycarbonate resin powder) dispersion prepared by dispersing 3-20 wt.% concentration of a polycarbonate resin powder obtained by a melt precipitation process and having a mean particle diameter of 0.5-50  $\mu$ m, desirably 1.0-3.0  $\mu$ m in an organic solvent (e.g. cyclohexanone and xylene) and an arbitrary amount of an organic solvent.

.....  
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-61040

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

A

D 0 6 N 3/00

D 0 6 N 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-214336

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月8日

(71) 出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 下津 弘義

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 人造皮革用コーティング剤組成物及びコーティングの施された人造皮革

(57) 【要約】

【課題】 人造皮革表面に非粘着性、撥水性、潤滑性を与え、しかも黄変が少なく、摩耗及び擦傷耐久性に優れた硬化皮膜を形成することのできる人造皮革用コーティング組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 硬化性シリコン組成物; 100 重量部、(B) 溶融析出法により得られた平均粒径が0.5 ~ 50  $\mu\text{m}$  のポリカーボネート樹脂粉末が有機溶剤に濃度3 ~ 20重量%で分散した分散液; ポリカーボネート樹脂粉末分として2 ~ 50重量部、(C) 有機溶剤; 任意量を含む人造皮革用コーティング剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 硬化性シリコン組成物；100重量部  
(B) 溶融析出法により得られた平均粒径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ のポリカーボネート樹脂粉末が有機溶剤に濃度3～20重量%で分散した分散液；ポリカーボネート樹脂粉末分として2～50重量部

(C) 有機溶剤；任意量

を含むことを特徴とする人造皮革用コーティング剤組成物。

【請求項2】請求項1記載のコーティング剤組成物によるコーティング皮膜が表面に形成された人造皮革。

【請求項3】コーティング皮膜中のポリカーボネート樹脂粉末が、コーティング膜厚に対して25～200%の粒径になるように調整された請求項2記載の人造皮革。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、人造皮革のコーティング剤として有用であり、人造皮革表面に非粘着性、撥水性、潤滑性を与え、しかも黄変が少なく、摩耗擦傷性に優れた皮膜を与えるコーティング剤組成物及びコーティングの施された人造皮革に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】従来より皮革の表面に非粘着性、撥水性、防水性、防汚性、柔軟性の付与、および艶出し、紫外線・オゾン・水分からの保護、滑り止め等の目的で、不活性及び変性シリコンオイルや各種の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を人造皮革表面に塗布することが行われている。しかし、不活性シリコンオイルを人造皮革表面に塗布した場合、この不活性シリコンオイルは、例えば水洗い程度の物理的作用で容易に基材表面から脱落してしまうため、初期摩耗特性には優れているが、耐久性がないという問題がある。一方、硬化性オルガノポリシロキサンとしては、また付加型反応や各種縮合型反応を行う組成物が従来より使用されている。しかし、この組成物は基材表面に非粘着性及び撥水性に優れた皮膜を与えることができるものの、潤滑性、耐摩耗性が十分ではないという問題がある。これらの硬化性ポリシロキサンの潤滑性、耐摩耗性を向上させる方法として、粘度1,000,000cp以上のポリシロキサンを用いる方法もあるが、潤滑性、耐摩耗性はまだ十分ではない。これに対して、球状あるいは不定形の無機または有機フィラーを添加して潤滑性及び耐摩耗性を向上させることが知られている。しかし、これらの方法も有機溶剤等の溶剤を使用しなければ、凹凸効果による滑性向上効果が得られ難いと共に、フィラー表面を硬化性ポリシロキサンが覆ってしまい十分な潤滑効果が得られない。また、一般的にフィラーの比重が大きい場合、硬化中にフィラーが皮膜中に沈降してしまうという問題があり、特に有機溶剤を使用した場合、比重の差が更に拡大し、沈降傾向が増し、表面への効果が得難くなるという

問題がある。更に、フィラーを大量に加えることで表面のフィラーの存在を多くし、潤滑性を上げる方法もあるが、この場合は粉吹きや物理特性の低下を起こすという問題がある。また、フィラーが球状あるいは不定形であっても、それ自体に潤滑性がない場合は必要な潤滑性効果が得られないため、例えば、滑り性、耐久性に優れたフィラーであるポリウレタン樹脂粉末を用いる方法が知られているが、ポリウレタン樹脂粉末を用いたものは耐候性、耐熱性に乏しく、また表面が硬くなるという欠点があった。このため、耐久性、滑り性、耐候性に優れると共に下地の人造皮革の柔軟性を損なうことのないコーティング組成物が望まれていた。

## 【0003】

【発明の目的】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、人造皮革表面に非粘着性、撥水性、潤滑性を与え、しかも黄変が少なく、摩耗及び擦傷耐久性に優れた硬化皮膜を形成することのできる人造皮革用コーティング組成物及びこの組成物によりコーティング皮膜が表面に形成された人造皮革を提供することを目的とする。

## 【0004】

【発明の構成】本発明者は上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、硬化性シリコン組成物に対し、溶融析出法により得られたポリカーボネート樹脂粉末の有機溶剤分散液と有機溶剤とを併用配合することが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) 硬化性シリコン組成物；100重量部

(B) 溶融析出法により得られた平均粒径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ のポリカーボネート樹脂粉末が有機溶剤に濃度3～20重量%で分散した分散液；ポリカーボネート樹脂粉末分として2～50重量部

(C) 有機溶剤；任意量

を含むことを特徴とする人造皮革用コーティング剤組成物、並びに上記コーティング剤組成物によるコーティング皮膜が表面に形成された人造皮革である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明における(A) 硬化性シリコン組成物とは、常温または加熱等によって硬化し、コーティング皮膜の主剤となるものであって、(a) シリコンベースポリマーと、(b) 硬化剤と、必要に応じて各種添加剤等とを均一に分散させたものである。このような組成物に用いられる各種成分のうち、(a) シリコンベースポリマーと(b) 硬化剤とは、弾性体を得るための反応機構に応じて適宜選択されるものである。その反応機構としては、(1) 有機過酸化物加硫剤による架橋方法、(2) 縮合反応による方法、(3) 付加反応による方法等が知られており、その反応機構によって、(a) 成分と(b) 成分すなわち硬化用触媒もしくは架橋剤との好ましい組合せが決まることは周知である。このような各種の反応機構にお

いて用いられる(a)成分のベースポリマーとしてのポリオルガノシロキサンにおける有機基は、1価の置換または非置換の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 $\beta$ -フェニルエチル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基のようなアラルキル基等の非置換の炭化水素基や、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換炭化水素基が例示される。なお、一般的にはメチル基が合成のし易さ等から多用される。以下、上記(1)~(3)の夫々の反応機構における(a)ベースポリマーと、(b)硬化剤について説明する。

【0006】先ず、上記(1)の架橋方法を適用する場合においては、通常、(a)成分のベースポリマーとしては、1分子中のケイ素原子に結合した有機基のうち、少なくとも2個がビニル、プロペニル、ブテニル、ヘキセニルなどのアルケニル基であるポリオルガノシロキサンが用いられる。特に合成の容易さ、原料の入手のし易さから、上記基の中でもビニル基が好ましい。また、(b)成分の硬化剤としては、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クミルーモープチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-モープチルペルオキシヘキサン、ジ-モープチルペルオキシド等の各種の有機過酸化化物加硫剤が用いられ、特に低い圧縮永久歪みを与えることから、ジクミルペルオキシド、クミルーモープチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-モープチルペルオキシヘキサン、ジ-モープチルペルオキシドが好ましい。なお、これらの有機過酸化化物加硫剤は、1種または2種以上の混合物として用いられる。(b)成分の硬化剤である有機過酸化物の配合量は、(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.05~15重量部の範囲が好ましい。有機過酸化物の配合量が0.05重量部未満では加硫が十分に行われず、15重量部を超えて配合してもそれ以上の格別な効果がないばかりか、得られたシリコンの物性に悪影響を与えることがあるからである。

【0007】また、上記(2)の縮合反応を適用する場合においては、(a)成分のベースポリマーとしては両末端に水酸基を有するポリオルガノシロキサンが用いられる。(b)成分の硬化剤としては、まず架橋剤として、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリアプロペノキシシラン等のアルコキシ型；メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のアセトキシ型；メチルトリ(アセトンオキシム)シラン、ビニルトリ(アセトンオキシム)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトキシム)シ

ラン等、およびその部分加水分解物が例示される。また、ヘキサメチル-ビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチルジブチル-ビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘプタメチル(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ペンタメチル-トリ(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘキサメチル-ビス(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチル-ビス(ジエチルアミノキシ)-モノ(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサンのような環状シロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも平均2個を超える数有するポリオルガノシロキサン等も例示される。このように、架橋剤はシランやシロキサン構造のいずれでもよく、またそのシロキサン構造は直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。さらに、これらを使用する際には、1種類に限定される必要はなく、2種以上の併用も可能である。また、(b)成分の硬化剤のうち、硬化用触媒としては、鉄オクトエート、コバルトオクトエート、マンガンオクトエート、スズナフテネート、スズカプリレート、スズオレエートのようなカルボン酸金属塩；ジメチルスズジオレエート、ジメチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)スズ、ジオクチルスズジラウレートのような有機スズ化合物が用いられる。(b)成分の硬化剤のうち、上記架橋剤の配合量は(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.1~20重量部が好ましい。架橋剤の使用量が0.1重量部未満では、硬化後のゴムに十分な強度が得られず、また20重量部を超えると得られるゴムが脆くなり、いずれも実用に耐え難い。また、硬化用触媒の配合量は(a)成分のベースポリマー100重量部に対し0.01~5重量部が好ましい。これより少ない量では硬化用触媒として不十分であって、硬化に長時間を要し、また空気との接触面から遠い内部での硬化が不良となる。他方、これよりも多い場合には、保存安定性が低下してしまう。より好ましい配合量の範囲としては、0.1~3重量部の範囲である。

【0008】上記(3)の付加反応を適用する場合の(a)成分のベースポリマーとしては、上記(1)におけるベースポリマーと同様なものが用いられる。また、(b)成分の硬化剤としては、硬化用触媒として、塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金黒、白金トリフェニルホスフィン錯体等の白金系触媒が用いられ、架橋剤として、ケイ素原子に結合した水素原子が1分子中に少なくとも平均2個を超える数有するポリオルガノシロキサンが用いられる。(b)成分の硬化剤のうち、硬化用触媒の配合量は、(a)成分のベースポリマーに対し白金元素量で1~1000ppmの範囲となる量

が好ましい。硬化用触媒の配合量が白金元素量として1 ppm未満では、十分に硬化が進行せず、また1000ppmを超えても特に硬化速度の向上等が期待できない。また、架橋剤の配合量は、(a)成分中のアルケニル基1個に対し、架橋剤中のケイ素原子に結合した水素原子が0.5～4.0個となるような量が好ましく、さらに好ましくは1.0～3.0個となるような量である。水素原子の量が0.5個未満である場合は、組成物の硬化が十分に進行せずに、硬化後の組成物の硬さが低くなり、また水素原子の量が4.0個を超えると硬化後の組成物の物理的性質と耐熱性が低下する。

【0009】次に本発明の特徴的成分である(B)成分について説明する。(B)成分の、有機溶剤に安定に分散した、溶融析出法により得られた平均粒径が0.5～50 $\mu$ mのポリカーボネート樹脂粉末分散液は、硬化皮膜の潤滑性を上げ、耐摩耗性を向上させるための成分であり、また、硬化皮膜の光沢を消したり、皮膜表面の粘着感を減少させる働きもある。溶融析出法により得られた溶液分散型のポリカーボネート樹脂粉末は、高温でアノン等の有機溶剤に溶解させたポリカーボネート樹脂を冷却により析出させて製造するものに代表されるもので、有機溶剤のみに分散させた状態で長期間沈降分離を起こさないものである。一般的なポリカーボネート樹脂から粉碎等を行って得られた粉末は、その比重が一般的な有機溶剤に比べて重いため、有機溶剤のみに分散させた場合、比較的短時間で沈降層を形成してしまう。従って、このようなポリカーボネート樹脂粉末を使用したものは、皮膜中にポリカーボネート樹脂粉末が沈んだ状態となりやすく、十分な潤滑効果を得ることが困難である。また、適当な増粘剤や樹脂を溶解させて得られた溶液に分散させたポリカーボネート樹脂粉末を使用した場合、シリコン皮膜の機械的強度の低下、硬化皮膜の白濁が起こりやすく、また潤滑効果も十分ではない。また、ポリカーボネート樹脂粉末の平均粒径は50 $\mu$ m以下、好ましくは0.5～50 $\mu$ m、より好ましくは1.0～30 $\mu$ mの範囲とする必要がある。50 $\mu$ mより平均粒径が大きいと、硬化皮膜の機械的強度が低下し、耐摩耗性も低下する。尚、0.5 $\mu$ mより小さいものは、製造が困難である上、潤滑性、耐摩耗性を向上させる効果が少ない。ここで使用する有機溶剤は、ポリカーボネート樹脂粉末の製造と、得られた粉末を安定に分散させておくために用いるもので、一般にポリカーボネートが溶融する温度以上の沸点を有するものである。このような有機溶剤としては、n-オクタン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ブチルアルコール、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、好ましくはシクロヘキサノンあるいはシクロヘキサノンを含む混合溶剤である。また、上記のポリカーボネート樹脂粉末の有機溶剤分散液中のポリカーボネート樹脂粉末の濃度は、3～20

重量%、好ましくは5～15重量%である。3重量%より少ないと製造効率が悪く、20重量%を越えると粘度が高く製造が困難である。また、使用するポリカーボネート樹脂粉末の粒径は、コーティングして得られた硬化皮膜の膜厚の25～200%になるように調整することが好ましい。膜厚の25%未満であると潤滑性効果が悪くなり、耐摩耗性も低下する。また、膜厚の200%を越えると、ポリカーボネート樹脂粉末の脱落が起きやすくなる。使用するポリカーボネート樹脂粉末の形状としては、球状、鱗片状が好ましいが、多面体、異形体、片体であっても良い。また、色調は用途によって自由であり、基材が変形した時の変色を隠蔽するために基材と同色に着色してもよい。この(B)成分のポリカーボネート樹脂粉末分散液の配合量は、ポリカーボネート樹脂粉末分として、(A)成分100重量部に対して2～50重量部、好ましくは5～40重量部の範囲とすることが必要である。配合量が2重量部より少ないと、潤滑性、耐摩耗性が不十分となり、50重量部を越えると硬化皮膜の機械的強度が悪くなったり、かえって耐摩耗性の低下が顕著になる。

【0010】本発明の(C)成分である有機溶剤は、配合したポリカーボネート樹脂粉末やコーティングする基材表面の粗さにより形成される凹凸をより効果的に増大させ、接触面減少による潤滑性向上効果を持たせると共に、ポリカーボネート樹脂粉末で得られた硬化皮膜上の凸部分からポリシロキサン硬化物層を減少させあるいは取り除き、ポリカーボネート樹脂粉末の持つ本来の潤滑性を表面に得るためのものである。本発明で使用する有機溶剤(C)としては、硬化性シリコン組成物が溶解し、且つ塗布後短時間で乾燥するものが好ましく、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、工業用ガソリン、石油ナフサ、イソパラフィン、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、これらの中では工業用ガソリン、石油ナフサ、イソパラフィン又はこれらの1種もしくは2種以上とイソプロピルアルコールとの混合物が好適に使用される。(C)成分の有機溶剤の配合量は、潤滑性向上効果が得られる量であれば特に制限はなく、一般的に処理に用いる組成物に望まれる粘度により任意量が適宜選択される。

【0011】本発明の組成物には、上記必須成分以外に本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて各種の添加剤、充填剤等を配合することができる。例えば、ナイロン、ポリエチレン、ポリフッ化エチレン、ポリアセタール、ポリメチルシロキサン等の樹脂粉、シリカ、ジルコニア、アルミナ等の無機物の微粉末、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、これらの疎水化物等の補強性充填剤、シリカアエロゲル、粉碎石英、ケイソウ土等の非補強性充填剤等を配合することができる。また、各種シ

リコーン樹脂も補強性充填剤として使用できる。これら充填剤は1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。更に本発明の組成物には、更に潤滑性を高めるために不活性のシリコーンオイル、特に高粘度のポリジメチルシロキサンオイルを配合することができる。

【0012】また、本発明の組成物から得られる硬化物の物理的性質の調整、あるいはコーティング基材との接着性を向上させるために、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-アプロボキシ)シラン、ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ア-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の各種シランあるいはこれらの部分加水分解物を適宜添加してもよい。これらは、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0013】本発明の組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって容易に調製することができるが、通常は予めシリコーンベースポリマーを混合しやすい粘度となるように溶剤に溶解したものに、触媒を除く残りの成分を加え均一に混合し、最後に触媒を加え均一に混合することにより調製される。

【0014】また本組成物により人造皮革の表面処理を行う方法としては、一般的な塗布方法が採用でき、例えばディップコート、スプレーコート、刷毛ぬり、ナイフコート、ロールコート等の方法を挙げることができる。次いで、乾燥を行って溶剤を乾燥除去し、次に室温で数時間放置するか、または若干の加熱を行って硬化せしめることによって、基材表面に硬化皮膜を形成することができる。加熱硬化は、通常、60~250℃の温度で30秒~30分程度行われる。本発明の硬化皮膜の膜厚に特に制限はないが、ポリカーボネート微粉末の平均粒径の50~400%にすることが好ましく、一般的には0.5~30 $\mu$ mの範囲である。

【0015】本発明の組成物は、人造皮革表面に直接コートすることができるが、良好な接着性を得るため、適当なプライマーで処理した人造皮革表面にコートすることも可能である。本発明は、天然皮革に模した人造皮革に広く適用される。本発明で言う人造皮革には、ナイロンなどの編織布、不織布等を基材として、その表面をポリウレタン等の樹脂で覆うことにより天然皮革に似せた、いわゆる合成皮革、並びにナイロンあるいはポリエステル等のマイクロファイバーの不織布を基材として、これに発泡ポリウレタン樹脂層を複合させ、その表面を更に平滑なポリウレタン樹脂層で覆うことにより天然皮革の複雑なコラーゲン組織に近づけた、いわゆる人工皮革が含まれる。更に、本発明は、人工皮革の表面に樹脂

層を付与し銀面層を形成させたスムーズ調整品に対し、滑り性、耐摩耗性、耐擦傷性、天然皮革に近い風合いを付与するのに最適であり、また微細繊維の起毛面を形成したスエード調整品に対しては、滑り性、天然皮革に近い風合いを付与するのに有効である。スムーズ調整品の人工皮革としては、クラリーノ(株)クラレ)やコードレ(帝人コードレ(株))等が知られ、スエード調整品の人工皮革としては、エクセーヌ(東レ(株)クラレ)、アヌーラ(株)クラレ)、ラムース(旭化成工業(株))等が知られている。本発明の組成物によって硬化皮膜が形成された人造皮革表面は、接触する物質に対する良好な非粘着性、撥水性、潤滑性を有し、且つこの硬化皮膜は黄変が少なく、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、従来のポリオルガノシロキサン組成物に処理された製品と比べ全ての面で優れている。

【0016】尚、本発明の組成物は、上述の通り、人造皮革用のコーティング剤として極めて優れた性能を有するが、紙、布、ガラス、セラミックス、金属、ゴム、各種プラスチックの基材のコーティング剤として使用することも可能である。

【0017】

【発明の効果】本発明の人造皮革用のコーティング剤組成物は、人造皮革の表面処理剤として有用であり、人造皮革表面に非粘着性、撥水性、潤滑性を与え、しかも黄変の少ない、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた皮膜を与えることができる。

【0018】

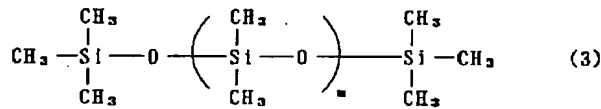
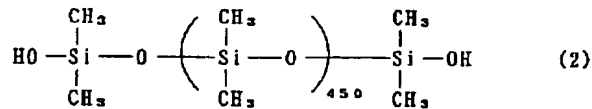
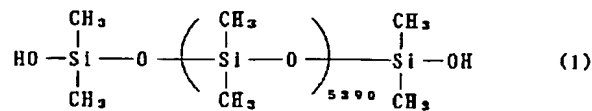
【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例において、部はいずれも重量部、%はいずれも重量%を示す。

実施例1

下記平均式(1)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン100部、下記平均式(2)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン10部をトルエン3000部に添加し溶解させた。この溶液に、溶融析出法により製造された平均粒径5 $\mu$ mの沈降性のないポリカーボネート樹脂粉末15%、シクロヘキサノン20%、キシレン65%からなる組成のポリカーボネート分散溶液250部を添加し、攪拌混合した。次いで、下記平均式(3)で表される粘度30cStのオルガノハイドロジェンポリシロキサン1.5部とア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン10部を添加し、攪拌混合した。最後にジブチルスズジラウレート7部を添加混合し、コーティング剤組成物を得た。

【0019】

【化1】



#### 【0020】実施例2

実施例1において、ポリカーボネート分散溶液として、溶融析出法により製造された平均粒径3 $\mu\text{m}$ の沈降性のないポリカーボネート樹脂粉末7%、シクロヘキサノン20%、キシレン73%からなる組成のポリカーボネート分散溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0021】実施例3

実施例1において、式(2)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサンを用いなかった以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0022】比較例1

実施例1において、ポリカーボネート分散溶液の代わりにトルエンを用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0023】比較例2

実施例1において、トルエンを用いず、式(1)、(2)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサンを直接ポリカーボネート分散溶液に添加混合した以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0024】比較例3

実施例1において、溶融析出法で製造したポリカーボネート分散溶液の代わりに、ポリカーボネート樹脂を直接粉砕して得られた平均粒径5 $\mu\text{m}$ のポリカーボネート樹脂のトルエン溶液(濃度15%)を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0025】比較例4

実施例1において、ポリカーボネート分散溶液の代わりに、平均粒径5 $\mu\text{m}$ のフッ素樹脂のトルエン溶液(濃度15%)を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0026】比較例5

実施例1において、ポリカーボネート分散溶液の代わりに、平均粒径5 $\mu\text{m}$ の球状アクリル樹脂のトルエン溶液(濃度15%)を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

に、平均粒径5 $\mu\text{m}$ の球状アクリル樹脂のトルエン溶液(濃度15%)を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0027】比較例6

比較例5において、球状アクリル樹脂のトルエン溶液(濃度15%)の量を2倍に増やした以外は比較例5と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0028】比較例7

実施例1において、ポリカーボネート分散溶液の量を5倍に増やした以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0029】比較例8

実施例1において、ポリカーボネート分散溶液の代わりに、溶融析出法により製造された沈降性のない平均粒径5 $\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂のキシレン溶液(濃度15%)を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0030】上記の如くして調製した各コーティング剤組成物を、スムーズ調整品の人工皮革表面にスプレー塗布した。これを5分間風乾後、100℃で10分加熱して、厚さ5 $\mu\text{m}$ の硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜について、硬化直後および硬化後1日経過したときの粘着感(硬化状態)の評価、および硬化後1日経過したものの摩耗性、摩擦係数および黄変性の評価を行った。結果を表1に示す。尚、評価基準は以下の通りである。

【摩耗性】幅10mm、半径50mmのステンレス製ロールを1500rpmで回転させ、これを5kgの荷重にてコーティングした皮革表面に5秒間押しつけて摩耗性(耐摩耗擦傷性)を評価した。皮革表面のめくれ、削れおよび硬化皮膜の剥離のないものをOK、それ以外のものをNGとした。

【摩擦係数】コーティングした皮革表面上に、幅10mm、長さ100mmのガラス板を置き、1kgの荷重をかけてガラ

ス板を 150mm/min の速度で移動させ、そのときに得られる引っ張り応力により動摩擦係数を求めた。尚、最大静止摩擦係数はガラス板が動き出すときの値である。

〔黄変性〕表面を白色に着色したスムーズ調整品の人工皮革表面にコーティングを行い、100℃、10分の硬化直

後および硬化後1日経過したものの180℃で3分間加熱したものの黄変性を目視評価した。黄変の見られないものを良好と評価した。

【0031】

【表1】

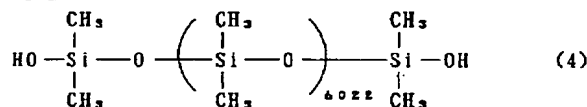
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
100℃、10分後の硬化状態	良好	良好	タック感あり	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
加熱後1日経過品の硬化状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
最大静止摩擦係数	0.31	0.35	0.33	1.20	1.30	1.13	1.23	1.03	0.73	0.25	0.93
動摩擦係数	0.20	0.28	0.25	1.03	0.95	0.85	1.05	0.92	0.47	0.15	0.86
耐摩耗試験性	OK	OK	OK	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
黄変性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

#### 【0032】実施例4

下記平均式(4)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン100部をトルエン1000部に添加し溶解させた。この溶液に、溶融析出法により製造された平均粒径5μmの沈降性のないポリカーボネート樹脂粉末15%、シクロヘキサノン20%、キシレン65%からなる組成のポリカーボネート分散溶液250部を添加し、攪拌混合した。次いで、溶液にエチルポリシリケート(SiO<sub>2</sub>分40%)10部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン20部を添加し、攪拌混合した。最後にジブチルスズジラウレートの40%トルエン溶液15部を添加混合し、コーティング剤組成物を得た。

【0033】

【化2】

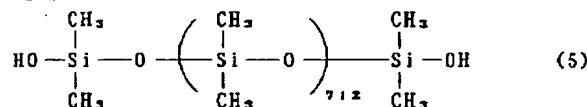


#### 【0034】実施例5

実施例4において、式(4)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサンの代わりに式(5)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサンを用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0035】

【化3】



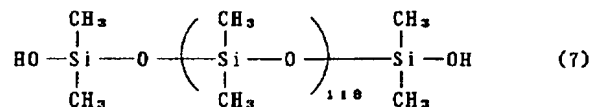
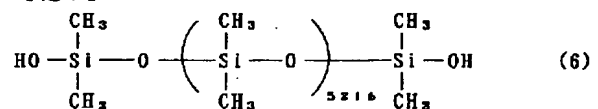
#### 【0036】実施例6

実施例4において、式(4)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン100部の代わりに式(6)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン80部と式(7)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサ

ン20部を用い、またポリカーボネート分散溶液を、平均粒径3μmのポリカーボネート樹脂粉末7%、シクロヘキサノン20%、キシレン73%からなる組成のものに代えた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0037】

【化4】



#### 【0038】比較例9

実施例4において、ポリカーボネート分散溶液の代わりにトルエンを用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0039】比較例10

実施例4において、トルエンを用いず、式(4)で表される両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサンを直接ポリカーボネート分散溶液に添加混合した以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0040】比較例11

実施例4において、溶融析出法で製造したポリカーボネート分散溶液の代わりに、ポリカーボネート樹脂を直接粉碎して得られた平均粒径5μmのポリカーボネート樹脂のトルエン溶液(濃度15%)を用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0041】比較例12



実施例4において、ポリカーボネート分散溶液の代わりに、平均粒径5 $\mu$ mのフッ素樹脂のトルエン溶液（濃度15%）を用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0042】比較例13

実施例4において、ポリカーボネート分散溶液の代わりに、平均粒径5 $\mu$ mの球状アクリル樹脂のトルエン溶液（濃度15%）を用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0043】比較例14

比較例13において、球状アクリル樹脂のトルエン溶液（濃度15%）の量を2倍に増やした以外は比較例13と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0044】比較例15

実施例4において、ポリカーボネート分散溶液の量を5倍に増やした以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0045】比較例16

実施例4において、ポリカーボネート分散溶液の代わりに、溶融析出法により製造された沈降性のない平均粒径5 $\mu$ mのポリエチレン樹脂のキシレン溶液（濃度15%）を用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

【0046】上記の如くして調製した各コーティング剤組成物を用い、前記実施例と同様にして人工皮革表面に硬化皮膜を形成し、評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0047】

【表2】

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
100℃、10分後の硬化状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
加熱後1日経過品の硬化状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
最大静止摩擦係数	0.40	0.45	0.38	1.21	0.71	0.65	0.73	0.80	0.63	0.20	0.92
動摩擦係数	0.25	0.39	0.24	1.10	0.59	0.57	0.64	0.71	0.55	0.15	0.84
耐摩耗耐擦傷性	OK	OK	OK	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
黄変性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

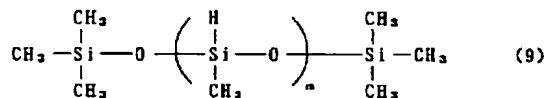
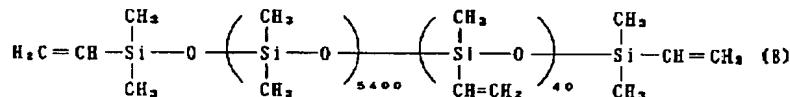
#### 【0048】実施例7

下記平均式(8)で表されるアルケニル基含有ポリシロキサン100部、下記平均式(9)で表される粘度30cStのオルガノハイドロジェンポリシロキサン4部をトルエン200部に添加し溶解させた。この溶液に、溶融析出法により製造された平均粒径5 $\mu$ mの沈降性のないポリカーボネート樹脂粉末15%、シクロヘキサノン20%、キシレン65%からなる組成のポリカーボネート分散溶液250部を

添加し、攪拌混合した。次いで、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン10部を添加し、攪拌混合した。最後に白金とビニルシロキサンとの錯体を上記ポリシロキサンに対して200ppmになるように添加し、コーティング剤組成物を得た。

#### 【0049】

#### 【化5】



#### 【0050】実施例8

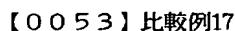
実施例7において、ポリカーボネート分散溶液を、平均粒径3 $\mu$ mのポリカーボネート樹脂粉末7%、シクロヘキサノン20%、キシレン73%からなる組成のものに代えた以外は実施例7と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0051】実施例9

実施例7において、式(8)で表されるアルケニル基含有ポリシロキサンの代わり式(10)で表されるアルケニル基含有ポリシロキサンを用いた以外は実施例7と同様にしてコーティング剤組成物を得た。

#### 【0052】

#### 【化6】



【0054】比較例18

【0055】比較例19

【0056】比較例20

【0057】比較例21

実施例 7 において、ポリカーボネート分散溶液の代わり

【0058】比較例22

【0059】比較例23

【0060】比較例24

【0061】上記の如くして調製した各コーティング剤組成物を用い、前記実施例と同様にして人工皮革表面に硬化皮膜を形成し、評価を行った。結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

[illegible]